

I 新規不斉合成反応の開発と天然物全合成

Development of Novel Asymmetric Syntheses
and Total Synthesis of Natural Product

杉村高志・藤田守文・御前智則
Sugimura, T., Fujita, M., Misaki, T.

分子内反応は非常に特徴的な反応性を示し、高い反応選択性が期待できる。この性質を利用して通常の手法では困難な光学活性物質の不斉合成法を開発している。柔軟な不斉源を架橋に用い、分子内反応すると様々な光学活性物質が高選択的に合成できる。このキラル架橋反応を鍵反応として、生理活性天然物の全合成を行っている。

II 高選択的固体触媒反応の開発

Development of Solid Catalysts for Highly Selective Reactions

杉村高志
Sugimura, T.

固体触媒に有機化合物を修飾することによりその反応選択性を改善する研究を行っている。キラル化合物で修飾した不斉固体触媒反応はこれまでに3種類の水素化反応が95%以上の不斉収率を達成しているが、その内の2つは我々のグループによるものである。固体触媒は実用性が高く、医薬品原料などへの応用研究も展開中である。

III 超原子価ヨウ素を用いた反応の立体制御

Stereochemical Control in the Reaction of Hypervalent Iodine

藤田守文・杉村高志
Fujita, M., Sugimura, T.

金属を使用しない酸化反応系として、超原子価ヨウ素を用いる反応が注目を集めている。特に、光学活性超原子価ヨウ素による不斉酸化反応の開発を行っている。反応途中に生成する電子欠損型の短寿命活性種の反応制御によって新規な反応を開発するとともに、生理活性天然物の不斉合成への応用展開を行っている。

IV 新規キラルグアニジン触媒を用いる不斉反応の開発

Development of Asymmetric Reactions Utilizing Novel Chiral Guanidine Catalysts

御前智則・杉村高志
Misaki, T., Sugimura, T.

不斉有機触媒反応は、2000年以降急速に開発が進められているが、キラルグアニジン触媒の開発例及び、不斉反応への応用例は少ない。グアニジンは有機化合物の中でも非常に高い塩基性を示し、様々な有機反応の触媒として高い潜在能力を有していると考えられるため、新規キラルグアニジン触媒の開発を行い、他の有機触媒では困難な不斉反応の開発を目指している。

発表論文 List of Publications

- I-1 K. Song, T. Sugimura: Chiral Aromatic Acid as a Tunable Ligands for a Rhodium Carbenoid, 第8回触媒表面化学研究発表会 (吹田、2015)
- II-1 K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, Kinetic and Stereochemical Analyses of Amine-Additive Effects on the Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid over Cinchonidine-Modified Pd/C, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 300-302 (2015)
- II-2 T. Mameda, K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Substrate dependent ligand acceleration in enantioselective hydrogenation of (*E*)-2,3-diarylpropenoic acid on cinchonidine-modified Pd/C, *Catalysis Today*, **245**, 129-133 (2015)
- II-3 T. Mameda, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Induction period for the enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated acids over a cinchonidine-modified palladium catalyst, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, **114**, 55-61 (2015)
- II-4 A. A. Choliq, J. Watanabe, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective Hydrogenation of β -Arene- β -ketoester over α -Hydroxy Acid-modified Raney Nickel: the Kinetic Analysis with Methyl Acetoacetate, 第8回触媒表面化学研究発表会 (吹田、2015)
- II-5 B. Jang, K. Nakai, H. Satou, M. Nakatsuji, S. Tomaturi, T. Y. Kim, H. Ogawa, Y. Sano, T. Uchida, J. Watanabe, Y. Nitta, Y. Okamoto, T. Sugimura: Asymmetric Hydrogenation using Pd/C and Cinchonidine, 第8回触媒表面化学研究発表会 (吹田、2015)
- III-1 M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura, Stereoselective Formation of Substituted 1,3-Dioxolanes through a Three-Component Assembly during the Oxidation of Alkenes with Hypervalent Iodine(III), *Molecules* **20**, 17041-17057 (2015)
- III-2 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素酸化における炭素求核種による隣接基関与、日本化学会第95春季年会 (船橋、2015)
- III-3 藤田守文: 反応中間体と合成中間体との端境に位置する化合物 λ^3 -ヨードン、第50回有機反応若手の会 (三原、2015) 招待講演
- III-4 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素を用いた酸化的カチオン- π 環化反応、第18回ヨウ素学会シンポジウム (千葉、2015)
- III-5 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 炭素求核種をもつアルケンの超原子価ヨウ素酸化反応、第26回基礎有機化学討論会 (松山、2015)
- III-6 吉田結実・竹末拓矢・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素によるアルケニルアミドの酸化反応: *N*-環化と *O*-環化の切替、第26回基礎有機化学討論会 (松山、2015)
- III-7 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素を用いたシクロヘキササン環化反応、2015年有機反応機構研究会 (高知、2015)
- III-8 吉田結実・藤田守文・杉村高志: アルケニルアミドの酸化反応における選択性の切替、2015年有機反応機構研究会 (高知、2015)
- IV-1 A. Morita, T. Misaki, T. Sugimura, 1,4-Addition Reaction of 5*H*-Oxazol-4-ones to Vinyl Ketones Catalyzed by Chiral Guanidines, *Tetrahedron Lett.* **56**, 264-267 (2015)

- IV-2 T. Misaki, Development of C-C Bond Forming Reaction Involving Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Using Bifunctional Organocatalysts 日本化学会第 95 春季年会 (千葉、2015) (招待講演)
- IV-3 T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura, Development and Application of Asymmetric Conjugate Addition Reaction of α -Formylesters Involving a Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Catalyzed by Organocatalysts 日本化学会第 95 春季年会 (千葉、2015)
- IV-4 T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura, Development and Application of Conjugate Addition of β -Carbonylestere to Vinyl Ketones Involving a Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Catalyzed by Organocatalysts, The 39th Naito Conference on the Chemistry of Organocatalysts (北海道、2015)
- IV-5 T. Misaki, N.-R. Choi, A. Morita, T. Sugimura, Highly Enantioselective and Diastereoselective Conjugate Addition of 5*H*-Oxazol-4-ones to 2-Chloroacrylonitrile Catalyzed by Chiral Guanidines, *Tetrahedron Lett.* **56**, 5063-5066 (2015)
- IV-6 T. Misaki, Development of C-C Bond Forming Reaction Involving Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Using Bifunctional Organocatalysts, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (アメリカ、2015)
- IV-7 T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura, Organocatalytic 1,4-Addition Reaction of 2-Formyl(thio)esters to Vinylketones: An Efficient Access to Acyclic Chiral Building Blocks with a Quaternary Carbon Stereocenter, *Chem. Eur. J.* **21**, 18971-18974 (2015)

大学院物質理学研究科

博士後期課程

- 宋 魁峰：新しいロジウム触媒の開発
 下垣 実央：光学活性超原子価ヨウ素を用いたアルケンの酸化的アリール化反応
 巽 俊文：キラル有機分子触媒を用いる α -ホルミルチオエステルのマイケル型付加反応の開発

博士前期課程

- 仲井 健悟：キラルな塩基触媒の開発
 西村 弘正：ニッケル触媒のキラル修飾剤の開発
 信岡 修史：カルボン酸誘導体への変換が容易なジハロスルホニルケトンの不斉共役付加反応の開発
 張 炳石：CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応における新基質の検討
 アスカ・アスキヤ・チヨリキユ：修飾ラネーニッケル触媒による β ケトエステルの不斉水素化
 板垣 政奎：キラル相間移動触媒を用いる 5*H*-Oxazol-4-one のアルキル化反応の開発
 越智 良輔：キラルグアニジン触媒を用いる 5*H*-Oxazol-4-one の α -アジドアクリル酸エステルへの共役付加反応の開発
 吉田 結実：アルケニルアミドの超原子価ヨウ素酸化
 キムボクン：CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応におけるアミンの効果

科学研究費補助金等

- 日本学術振興会科学研究費補助金 (平成 26~28 年度) 基盤研究 (C) 課題番号 26410057
 研究課題 超原子価ヨウ素への相互作用に基づく活性化と選択性向上
 研究代表者 藤田守文
- 日本学術振興会科学研究費補助金 (平成 26~27 年度) 新学術領域研究 (研究領域提案型)
 課題番号 26105753
 研究課題 キラル二官能性有機分子触媒によるカルボン酸誘導体 α 位での C-C 結合形成反応の開発
 研究代表者 御前智則